

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09315809

PUBLICATION DATE : 09-12-97

APPLICATION DATE : 22-01-97

APPLICATION NUMBER : 09009538

APPLICANT : KAWASAKI STEEL CORP;

INVENTOR : HIUGA HIROHISA;

INT.CL. : C01B 31/08 B01J 20/20 C02F 1/28 C02F 11/00

TITLE : PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON AND TREATMENT OF ORGANIC WASTE WATER BY UTILIZING THE ACTIVATED CARBON

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively utilize an organic sludge as a high quality activated carbon by acid-cleaning a carbonized product obtained by dry distilling and carbonizing a dehydrated cake of the organic sludge, to remove ash content and then subjecting to activation treatment.

SOLUTION: Organic sludge is dehydrated, the resultant cake is dry-distilled and carbonized at 400-750°C and the ash content is washed out with the acid containing one or more of hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid or the acidic aq. solution. Next, the carbonized product is activated by heating at 650-1150°C in a gas containing steam or gaseous carbon dioxide. As the organic sludge, a sludge generated in a sewage terminal treatment plant, a septic tank sludge, a night soil treatment sludge or the like may be used. As the activating gas, a gaseous mixture of steam with gaseous nitrogen, a gaseous mixture of gaseous carbon dioxide with gaseous nitrogen or a gaseous mixture of steam and gaseous carbon dioxide with gaseous nitrogen is preferably used.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-315809

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/08			C 0 1 B 31/08	A
B 0 1 J 20/20			B 0 1 J 20/20	B
C 0 2 F 1/28			C 0 2 F 1/28	D
11/00			11/00	C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全9頁)

(21) 出願番号	特願平9-9538	(71) 出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22) 出願日	平成9年(1997)1月22日	(72) 発明者	斉藤 功 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川崎製鉄株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-71713	(72) 発明者	安井 孝行 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川崎製鉄株式会社内
(32) 優先日	平8(1996)3月27日	(74) 代理人	弁理士 小杉 佳男 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

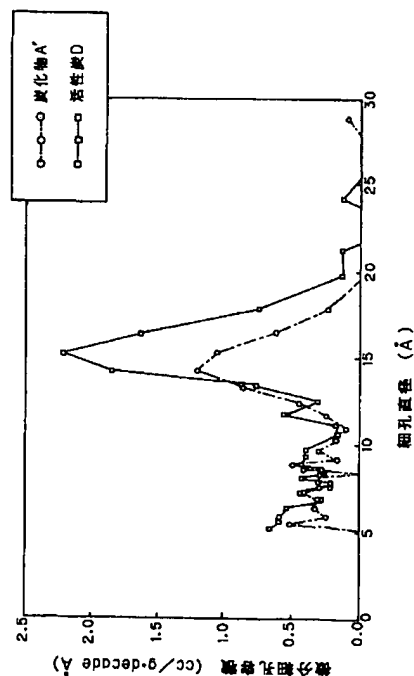
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭の製造方法及び前記活性炭を利用する有機性排水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 灰分含有率の多い有機性汚泥を原料として、高品質の活性炭を製造する。

【解決手段】 有機性汚泥の脱水ケーキを400～750℃で乾留・炭化し、賦活処理を行う前に酸洗を行い、汚泥炭化物中の灰分を除去すると共に細孔構造を発達させ、その後の賦活処理を効果的に行うことにより、直径10～20Åの範囲の細孔構造が発達した高品質な活性炭を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機性汚泥を脱水処理し、得られた脱水ケーキを400℃～750℃で乾留・炭化し、得られた炭化物を塩酸、硫酸、硝酸の1以上を含む酸もしくは酸性水溶液を用いて灰分を洗い流し、次いで水蒸気または炭酸ガスを含むガス中で、650～1150℃の温度に加熱し、賦活処理することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項2】 前記有機性汚泥が、下水道終末処理場で発生する汚泥、浄化槽汚泥、又はし尿処理場汚泥であることを特徴とする請求項1記載の活性炭の製造方法。

【請求項3】 前記水蒸気または炭酸ガスを含むガスが、水蒸気と窒素ガスの混合ガス、炭酸ガスと窒素ガスの混合ガス、または水蒸気と炭酸ガスと窒素ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項1又は2記載の活性炭の製造方法。

【請求項4】 有機性排水の処理に当り、有機性排水を活性汚泥処理し、発生した有機性活性汚泥から請求項1、2又は3に記載の手段により活性炭を製造し、得られた活性炭を前記有機性排水の活性汚泥処理水中の有機物の吸着に利用することを特徴とする前記活性炭を利用する有機性排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性炭の製造方法及び前記活性炭を利用する有機性排水の処理方法に関し、さらに詳しくは、有機性汚泥の有効利用に係る技術であって、有機性汚泥を脱水、炭化、酸洗、賦活処理することによって、気相又は液相吸着用の高品質活性炭、又は生物活性炭処理用の高品質活性炭を製造する方法に

関する。
【0002】また、本発明は、前記活性炭を利用する有機性排水の処理方法に関するものであって、活性炭を用いて色度、COD、TOC等を効率よく低減する方法に関し、活性炭として有機性汚泥から製造した汚泥活性炭を利用したものである。また、本発明は、有機性汚泥の汚泥活性炭としての有効利用を行う方法に関し、さらには有機性排水の処理施設内における活性炭等の物流の効率化技術を提供する。

【0003】

【従来の技術】従来、下水道終末処理場や、し尿浄化槽等で発生する有機性汚泥は、凝集剤を添加して脱水機で脱水処理され、含水率80%前後の脱水ケーキにされ、その脱水ケーキは、そのまま埋立処分されたり、焼却処分されて焼却灰として埋め立て処分されたり、さらに熔融処理されて熔融スラグとして埋め立て処分されたりしている。現在、これら廃棄物の処分場の能力は限界に近づいており、脱水ケーキあるいは焼却灰の適切な処理・処分および有効利用が望まれている。

【0004】有機性汚泥の有効利用としては、脱水ケー

キをコンポスト化して肥料として用いたり、焼却灰を成形して焼成し、レンガ又は路盤材等として用いたり、熔融スラグから建設資材用の骨材やインターロッキングブロック等を製造したりしているが、その有効利用量は全体の25%程度にすぎない。有機性汚泥の有効利用方法として、活性炭化することが提案されている。例えば、特開平5-811号公報には、蛋白質汚泥を150～600℃で炭化処理し、次いで700～1100℃で水蒸気、炭酸ガス、酸素を主体とするガス雰囲気下で賦活処理を行った後、次いで酸処理し、不活性雰囲気下で400～1100℃で加熱を行い、活性炭を製造する方法が示されている。

【0005】また、従来、有機性排水の活性汚泥処理水の高度処理を目的として活性炭を利用した吸着装置がある。活性炭による吸着装置または再生装置には種々の装置があり、また種々の装置を組み合わせるシステム化されたもの等があるが、いずれの方法においても吸着用の活性炭としては市販品を購入しており、維持管理費が高額となる欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述の活性炭製造方法では、蛋白質汚泥を原料とし、炭化→賦活→酸洗という工程を経て活性炭を製造している。この工程は、工業的に広く用いられている活性炭の製造方法である。市販品として市場に出ている活性炭の多くは、石炭、ヤシ殻、木材、パルプ廃液、石炭又は石油系ビッチ、合成樹脂などを原料として製造されたものである。これらの原料は、通常0.8～10%程度の灰分を含有している。活性炭においては、灰分は不要な成分であり、その含有率は少ないほうが望ましく、従って原料においても、灰分含有率の少ないものが望ましい。しかし、下水汚泥などの有機性汚泥は、通常ドライベースで20%前後の灰分を含んでおり、さらにこれを炭化処理することにより、灰分含有率は50%以上にもなる。

【0007】活性炭の製造工程で必要な賦活処理とは、原料中の炭素が、賦活ガス中の水蒸気、炭酸ガスまたは酸素と反応して、気体状の一酸化炭素または二酸化炭素となることによって、原料の表面が浸食され、細孔構造の発達した活性炭を製造することである。このように、原料中の炭素を一酸化炭素または二酸化炭素として気化させているため、賦活処理における炭素の重量減少率は、通常60～80%にもなるものである。

【0008】このような方法で灰分含有率の多い有機性汚泥の賦活処理を行うと、有機性汚泥の表面の炭素が次第に減少し、逆に灰分が表面に露出するようになり、最終的には、表面が灰分の殻で覆われたような状態になる。最終的に、活性炭の灰分含有率は80%前後にもなる。このような状態になると、活性炭内部に残存している炭素と、賦活ガスとの反応が効果的に行われなくなり、得られた活性炭を酸洗して灰分の除去を行っても、

高品質な活性炭は得られない。

【0009】本発明は、処理・処分法が問題となっている有機性汚泥を、高品質活性炭として有効利用する方法を提供することを目的とするものであり、灰分含有率の多い有機性汚泥を原料とした活性炭の製造法において、活性炭として不要な成分である灰分を、賦活処理以前の段階で、酸洗により除去することにより、高品質な活性炭を製造する技術を提供するものである。

【0010】また、前述のように、有機性排水の活性汚泥処理水の高度処理に使用する活性炭の維持管理費の低減、及び有機性汚泥の有効利用が課題であり、これらを解決する処理技術の開発が望まれている。本発明は、有機性汚泥から製造された汚泥活性炭を利用する有機性排水の処理方法を提供することを目的とする。

【0011】また、処理・処分法が問題となっている有機性汚泥を、汚泥活性炭として有効利用する方法を提供することも目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は有機性汚泥を脱水処理し、得られた脱水ケーキを400℃～750℃で乾留・炭化し、得られた炭化物を塩酸、硫酸、硝酸の1以上を含む酸もしくは酸性水溶液を用いて灰分を洗い流し、次いで水蒸気または炭酸ガスを含むガス中において、650～1150℃の温度に加熱し、賦活処理することを特徴とする活性炭の製造方法である。

【0013】有機性汚泥を脱水処理し、その脱水ケーキを400℃～750℃に加熱・保持し、空気を供給しないか、又は酸素濃度の非常に低い雰囲気中において、いわゆる「蒸し焼き」にすることにより、有機性汚泥の炭化物を得ることができる。400℃未満では乾留・炭化が不十分となるので好ましくなく、750℃を越えると炭化物の歩留まりが低下するので400～750℃とする。さらに好適には500～650℃である。有機性汚泥としては、下水処理場汚泥、浄化槽汚泥又はし尿処理場汚泥等を用いることができる。有機性汚泥を炭化して汚泥炭化物とする汚泥炭化装置としては、箱型炉やロータリーキルン等を用いることができる。

【0014】得られた汚泥炭化物を塩酸、硫酸、硝酸の1以上を含む酸もしくは酸性水溶液中に投じて汚泥炭化物中の灰分の除去を行う。このとき汚泥炭化物を投じた酸水溶液を攪拌し、さらに加熱するとより好ましい。灰分の除去を行った後、濾過等の方法により汚泥炭化物と酸水溶液とを分離する。この汚泥炭化物を水、好ましくは熱水で洗浄し、汚泥炭化物に付着している酸を十分に洗い落とす。このように、灰分含有率約50%の汚泥炭化物の酸洗を行うことにより、灰分含有率を25%前後まで低減することができる。酸洗を行うことは単に灰分を除去するのみでなく、灰分が溶出した部位に空孔を生じさせ、細孔直径10～20Åの範囲の細孔構造の発達した炭化物を得ることができる。

【0015】このようにして得られた酸洗汚泥炭化物を、水蒸気または炭酸ガスを含むガス、好ましくは水蒸気と窒素ガスの混合ガス、好ましくは炭酸ガスと窒素ガスの混合ガス、さらに好ましくは水蒸気と炭酸ガスと窒素ガスとの混合ガス中で、650～1150℃の温度に加熱することにより、酸洗汚泥炭化物は賦活処理される。賦活処理温度は使用ガスや炭素源の種類により異なるが、650℃未満では炭素源中に残存又は吸着している不純物や一部の炭素をガス化除去する反応が乏しく、1150℃を越える温度では不必要に強熱することとなるので制限した。好ましくは850～1000℃である。酸洗を行った炭化物を賦活処理することにより、酸洗によって生じた細孔直径10～20Åの範囲の細孔がさらに発達した高品質の活性炭が得られる。本発明の賦活処理に使用する賦活装置としてはロータリーキルン等を用いることができる。

【0016】得られた高品質活性炭は650m²/g以上のBET比表面積、60ml/g以上のメチレンブルー吸着能を有する。本発明により製造された高品質活性炭は、気相または液相吸着用の活性炭、又は生物活性炭処理の活性炭に好適である。また本発明により、従来廃棄物として扱われてきた有機性汚泥を高品質活性炭として有効利用することができ、廃棄物の減容化、および廃棄物処分場の確保等の問題解決に転写することができる。たとえば、本発明により下水処理場で発生した有機性汚泥から製造した高品質活性炭を、

(a) 気相吸着用として下水処理場等における臭気の脱臭用

(b) 液相吸着用として下水二次処理水の高度処理の工程である活性炭吸着処理用

(c) さらに生物活性炭処理用の活性炭として用いることにより、当該処理場内で有効利用することができる。

【0017】すなわち、本発明は、有機性排水の処理に当り、有機性排水を活性汚泥処理し、発生した有機性活性汚泥から上記のような本発明の活性炭製造手段により活性炭を製造し、得られた活性炭を前記有機性排水の活性汚泥処理水中の有機物の吸着に利用することを特徴とする前記活性炭を利用する有機性排水の処理方法を提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の活性炭の製造方法では賦活処理を行う前に酸洗を行うことにより汚泥炭化物中の灰分を除去し、さらに細孔直径10～20Åの範囲の細孔構造を発達させ、その後に賦活処理を効果的に行わせることにより、細孔直径10～20Åの範囲の細孔構造が発達した高品質な活性炭を製造することができる。このようにして製造された活性炭は、気相または液相中で高い吸着能を示す。さらに、微生物を付着・増殖させる能力にも優れているために、生物活性炭処理に用いた場

合、優れた処理効果を示す。

【0019】さらに、本発明は、有機性排水の活性汚泥処理に伴い発生する有機性汚泥活性炭を製造する汚泥活性炭製造技術、この汚泥活性炭製造技術により製造された汚泥活性炭を活性炭吸着のために供給する汚泥活性炭供給技術、また当該汚泥活性炭供給技術により供給された汚泥活性炭を用いて有機性排水の活性汚泥処理水の高度処理を行う汚泥活性炭吸着技術を利用することにより、有機性排水の活性汚泥処理水中の色度、COD、TOC等を低減させる有機性排水の処理方法であり、さらには有機性汚泥を汚泥活性炭として有効利用する方法である。

【0020】

【実施例】本発明の実施例を以下に説明する。

比較例1

下水処理場の余剰汚泥に高分子凝集剤を添加して、ベルトプレスにより脱水して得られた脱水ケーキを原料とし、窒素雰囲気中において箱型炉中で650℃まで昇温し、さらに30分間保持し、炭化物Aを得た。炭化物AのBET比表面積は110m²/g、メチレンブルー吸着能は10ml/gであった。

【0021】この炭化物Aを、箱型炉を用いて、水蒸気濃度が11%となるように水蒸気と窒素ガスとを混合した雰囲気ガス中において、900℃に30分間保持して加熱し、賦活処理を行った。得られた活性炭BのBET比表面積は200m²/g、メチレンブルー吸着能は20ml/gであった。

比較例2

比較例1で得られた活性炭Bを、酸水溶液を用いて酸洗し、その後蒸留水を用いて十分に洗浄を行った。得られた活性炭CのBET比表面積は580m²/g、メチレンブルー吸着能は50ml/gであった。

*

		BET比表面積 m ² /g	メチレンブルー吸着能 mL/g
比較例1	炭化物A	110	10
	活性炭B	200	20
比較例2	活性炭C	580	50
実施例1	炭化物A'	480	20
	活性炭D	690	70

【0025】実施例2

以下、本発明の前記活性炭を利用する有機性排水の処理方法の実施例を図3～5に基づいて説明する。まず、汚泥活性炭製造装置11は脱水装置12、炭化装置13、

*【0022】実施例1

比較例1で得られた炭化物Aを、酸水溶液を用いて酸洗し、その後蒸留水を用いて十分に洗浄を行った。得られた炭化物A'のBET比表面積は480m²/g、メチレンブルー吸着能は20ml/gであった。この炭化物A'を、箱型炉を用いて、水蒸気濃度が11%となるよう水蒸気と窒素ガスとを混合した雰囲気ガス中において、900℃で30分間保持して加熱し、賦活処理を行った。得られた活性炭DのBET比表面積は690m²/g、メチレンブルー吸着能は70ml/gであった。比較例2で得られた活性炭CよりもBET比表面積が2割、メチレンブルー吸着能が4割向上した高品質の活性炭が得られた。

【0023】比較例1、2および実施例1の結果を表1にまとめた。また、炭化物A、A'および活性炭B、C、Dの細孔分布を図1、2に示した。図1は実施例の炭化物A'及び活性炭Dの細孔直径(Å)と微分細孔容積(cc/g, decade Å)との関係を示すものである。ここでcc/g, decade Åは細孔容積(cc/g)を細孔直径のログ微分を行ったときの単位である。また図2は比較例の炭化物A及び活性炭B、Cについてのものである。比較例の炭化物Aでは細孔構造は見られないが、実施例1の炭化物A'では10～20Åの範囲で細孔構造が出現し、さらに活性炭Dではこの細孔構造が発達している。比較例1の活性炭Bでは15～27Åの範囲に細孔構造がわずかに現れ、比較例2の活性炭Cでは22～27Åの範囲に細孔構造が出現し、実施例1の活性炭Dよりも細孔直径が大きくなってしまっている。

【0024】

【表1】

賦活装置14、及び酸洗装置15から構成されている。脱水装置12には、真空脱水機、遠心脱水機、フィルタプレス脱水機、ベルトプレス脱水機等を使用することができる。炭化装置13として、箱型炉やロータリーキル

ン等を用いることができる。また炭化装置13においては、脱水ケーキを400℃～750℃に加熱・保持し、空気を供給しないで、あるいは酸素濃度の十分に低い雰囲気中において、いわゆる「蒸し焼き」にすることにより、有機性汚泥の炭化物が得られる。有機性汚泥とは、下水処理場汚泥、浄化槽汚泥及び尿処理場汚泥等のことをいう。

【0026】賦活装置14としては、ロータリーキルン等を用いることができる。また、賦活装置14において、汚泥炭化物を水蒸気又は炭酸ガスを含むガス、好ましくは水蒸気と窒素ガスの混合ガス、好ましくは炭酸ガスと窒素ガスの混合ガス、更に好ましくは水蒸気と炭酸ガスと窒素ガスとの混合ガス中において、650～1150℃の温度において加熱することにより、汚泥活性炭16が得られる。

【0027】有機性汚泥を脱水装置12、炭化装置13、及び賦活装置14において処理を行うことにより汚泥活性炭16が得られるが(図3)、さらに高品質な汚泥活性炭を得るためには、酸洗装置において酸洗処理を行うことが好ましい、酸洗装置15は賦活装置14の後段に設置することができ(図4)、さらに好ましくは炭化装置13の後段に設置することが望ましい(図5)。酸洗装置15において、汚泥炭化物あるいは汚泥活性炭を塩酸、硫酸、硝酸の1つ以上を含む酸、もしくは酸性水溶液中に投じて汚泥炭化物あるいは汚泥活性炭中の灰分の除去を行うことにより、さらに高品質な汚泥活性炭16が得られる。このとき汚泥炭化物あるいは汚泥活性炭を投じた酸水溶液を攪拌し、さらには加熱を行うとより好ましい。

【0028】汚泥活性炭供給装置17は、汚泥活性炭製造装置11において製造された汚泥活性炭16を、汚泥活性炭吸着装置4に供給するものであり、これにはベルトコンベヤ等を用いることができる。汚泥活性炭吸着装置は、装置内に汚泥活性炭16が充填されており、充填された汚泥活性炭16中に活性汚泥処理水3を通水・接触することにより、活性汚泥処理水3中の色度、COD、TOC等を低減させる装置である。

【0029】図5に示した汚泥活性炭製造装置11により製造された汚泥活性炭16は、比表面積が690m²/g、メチレンブルー吸着能が70ml/gであった。この汚泥活性炭16を充填した汚泥活性炭吸着装置4に、COD濃度が6.4mg/Lである活性汚泥処理水3を通水したところ、COD濃度が0.59mg/Lまで低減した。

【0030】また、図5に一例として処理量を1000000t/年の下水処理場における汚泥活性炭の製造量を示した。1000000t/年の有機性排水から5000t/年の有機性汚泥が発生し、これより12t/年の汚泥活性炭が得られる。このときの活性汚泥処理水のCODが10mg/Lであると仮定すると、放流水のC

ODを5mg/Lとするために必要な吸着装置の活性炭は50～100t/年である。この吸着装置に汚泥活性炭を使用すれば、購入活性炭を12～24%削減することができる。

【0031】

【発明の効果】本発明は、有機性汚泥を脱水処理し、その脱水ケーキを400℃～750℃で加熱して汚泥炭化物とし、得られた汚泥炭化物を塩酸、硫酸、硝酸の1以上を含む酸もしくは酸性水溶液を用いて酸洗することにより灰分を除去し、さらに細孔直径10～20Åの範囲に細孔構造を発達させ、このようにして得られた酸洗汚泥炭化物を、水蒸気又は炭酸ガスを含むガス、水蒸気と窒素ガスの混合ガス、炭酸ガスと窒素ガスの混合ガス、または水蒸気と炭酸ガスと窒素ガスとの混合ガス中において、650～1150℃で賦活処理することにより、細孔直径10～20Åの範囲の細孔構造が発達した、気相又は液相吸着に好適な高品質活性炭、又は生物活性炭処理に好適な高品質活性炭を製造することができた。

【0032】また、有機性汚泥から高品質活性炭製造することにより、従来は埋立処分等されていた有機性汚泥を、有効利用することができるようになった。さらに、本発明の有機性汚泥活性炭を利用する有機性排水の処理方法によれば、有機性汚泥を汚泥活性炭として有効利用することができる。また、この汚泥活性炭を利用して活性汚泥処理水中の色度、COD、TOC等を効率よく低減することができ、従来使用していた市販活性炭の購入による維持管理費を削減することができる。さらには、汚泥活性炭を当該処理場で使用することにより、活性炭等の物流の効率化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の炭化物A'、活性炭Dの細孔直径と微分細孔容積を示すグラフである。

【図2】比較例の炭化物A、活性炭B、Cの細孔直径と微分細孔容積を示すグラフである。

【図3】有機性排水処理のフローシートである。

【図4】有機性排水処理のフローシートである。

【図5】有機性排水処理のフローシートである。

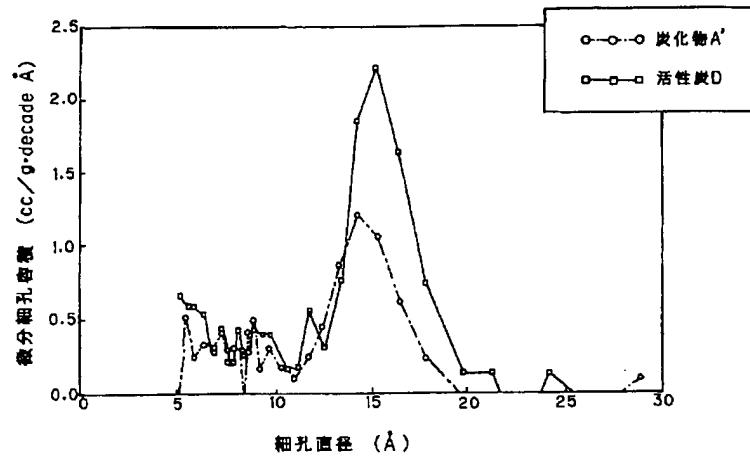
【符号の説明】

- 1 有機性排水
- 2 活性汚泥処理装置
- 3 活性汚泥処理水
- 4 汚泥活性炭吸着装置
- 5 放流水
- 6 有機性汚泥
- 7 汚泥活性炭供給装置
- 11 活性炭製造装置
- 12 脱水装置
- 13 炭化装置
- 14 賦活装置
- 15 酸洗装置

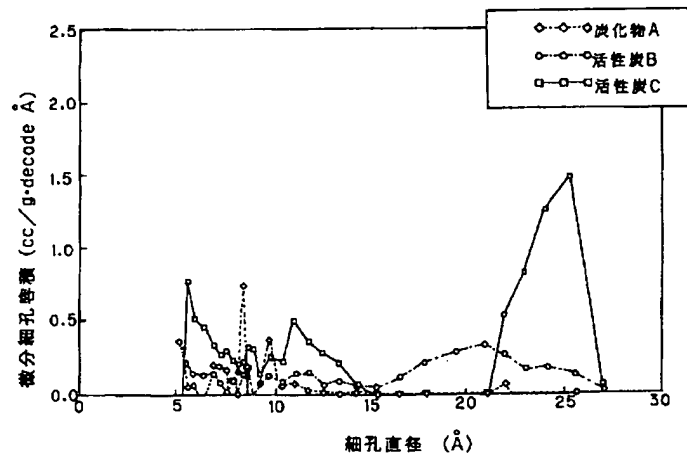
16 汚泥活性炭

* * 17 汚泥活性炭供給装置

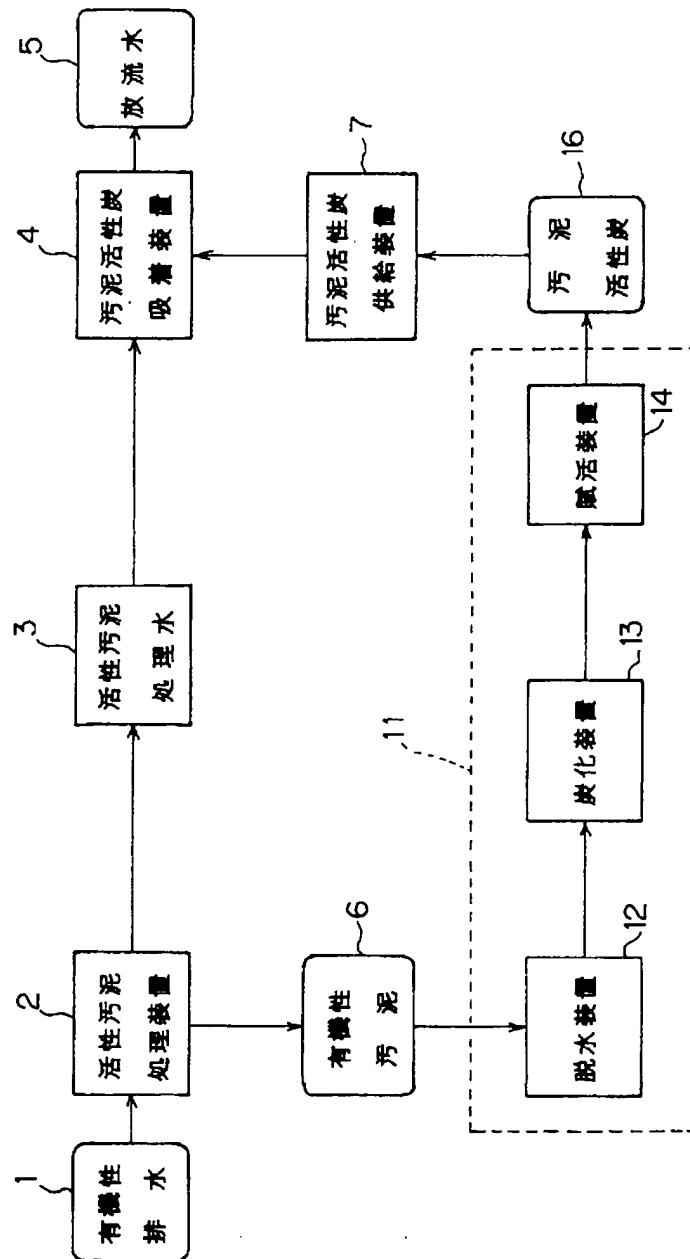
【図1】



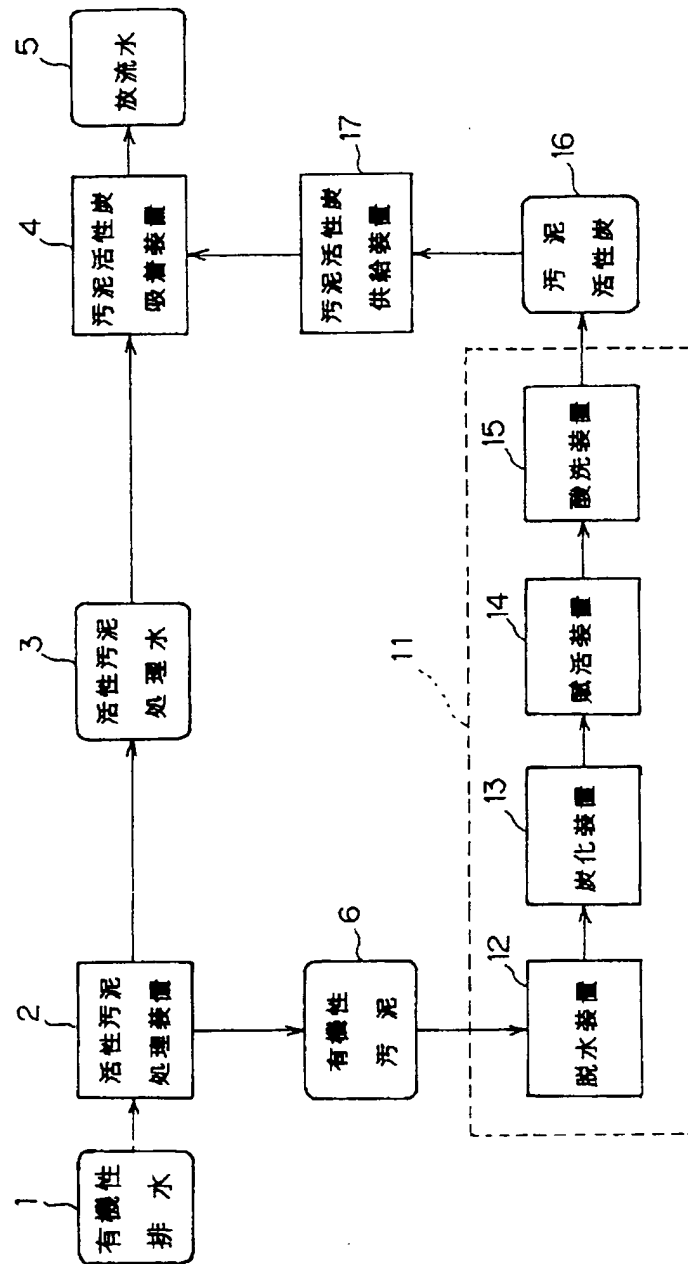
【図2】



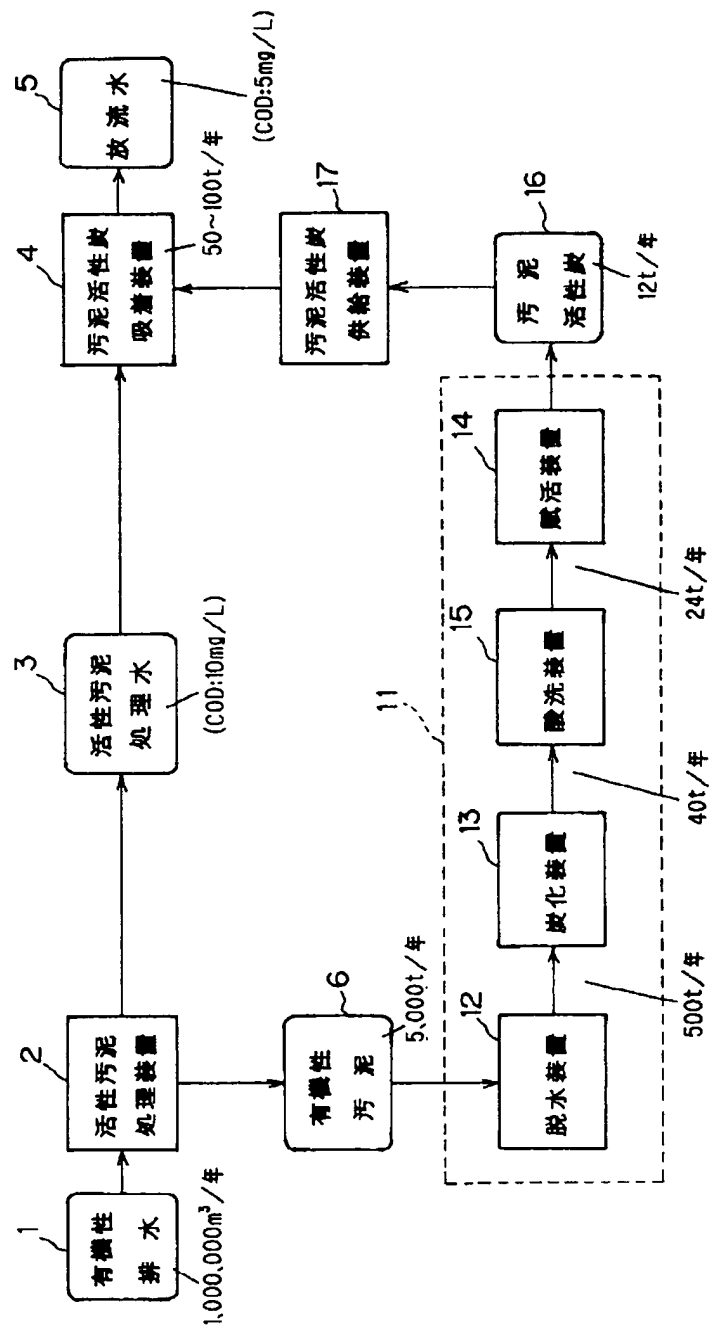
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 内野 和博
 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川
 崎製鉄株式会社内

(72)発明者 日向 博久
 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川
 崎製鉄株式会社内